

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К КУРСУ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

КАЗАНЬ – 2007

П е ч а т а е т с я
по решению методической комиссии
химического факультета от 15 мая 2007 года

С о с т а в и т е л и
доцент Собанов А.А., доцент Бурнаева Л.М.,
профессор Черкасов Р.А.

Полиэлектролиты

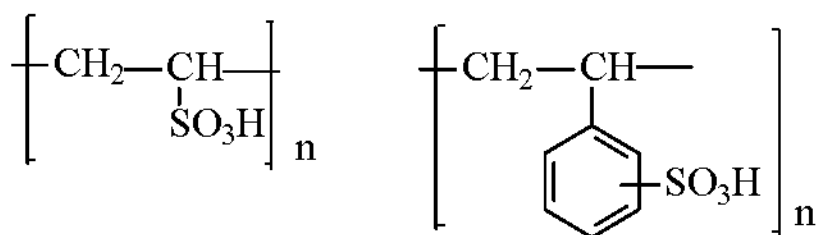
Полиэлектролиты - это полимеры, звенья которых содержат функциональные группы, способные в определенных условиях к участию в процессах электролитической диссоциации. Эти функциональные группы называют ионогенными. В зависимости от природы функциональной группы электролитическая диссоциация может происходить при растворении или набухании полимера в диссоциирующих растворителях, при контакте с кислотами, основаниями и т.д. Полиэлектролиты широко распространены в природе - это белки, пектины и полипептиды, полисахариды, различные растительные смолы и т.д. Некоторые из них играют важную роль в биохимических процессах, протекающих в живых организмах. Наряду с природными полиэлектролитами, существуют также и синтетические, применение которых непрерывно расширяется. Они используются как структурообразователи растворов и флокулянты, пленочные материалы и волокна, поверхностно-активные вещества, иониты, красители, проводники и сверхпроводники. Особую актуальность приобретают полиэлектролиты как матрицы при синтезе полимеров. Синтетические полиэлектролиты, свойства которых определяются заранее заданной структурой, являются удобными моделями для понимания строения и свойств природных полиэлектролитов.

По природе функциональных групп, содержащихся в макромолекуле полиэлектролита, различают:

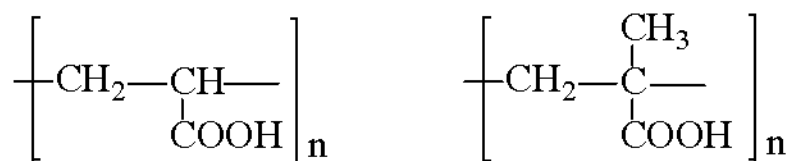
- а) поликислоты - полиэлектролиты, содержащие кислотную группу ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}$);
- б) полиоснования - полиэлектролиты, содержащие основную группу ($-\text{NH}_2$, $-\text{N}^+\text{R}_3\text{X}^-$);
- в) полиамфолиты - полиэлектролиты, содержащие одновременно как кислотную, так и основную группы.

С другой стороны, они могут быть сильными и слабыми.

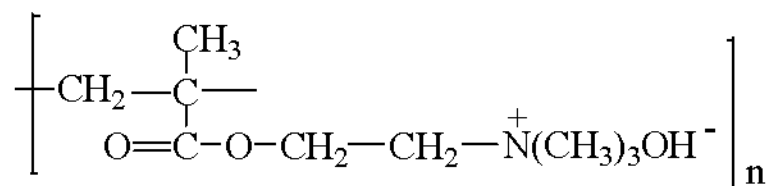
К числу сильных поликислот относятся, например: поливинилсульфо- и полистиролсульфо-кислоты:



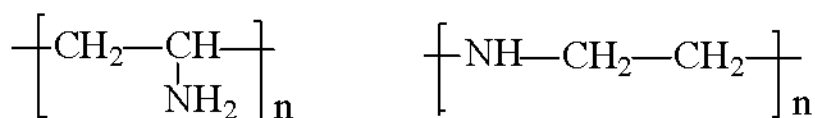
Примером слабых поликислот могут служить полиакриловая и полиметакриловая кислоты:



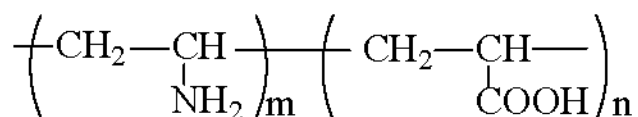
Типичный пример сильных полиоснований - политриметиламмонийэтил-метакрилат:



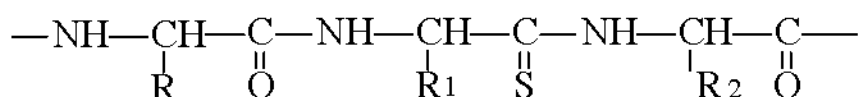
Слабые полиоснования – поливиниламин, полиэтиленимн:



Примеры полиамфолитов - сополимер акриловой кислоты и виниламина, белки и нуклеиновые кислоты



Общая формула белка, представляющего собой сополимер различных (до 20 видов) α-аминокислот:



где R, R₁, R₂ - боковые заместители, некоторые из которых содержат кислотные и основные группы.

Свойства полиэлектролитов

Свойства полиэлектролитов определяются сочетанием свойств высокомолекулярного вещества и электролита, причем это не простое суммирование электролитных и полимерных свойств, а новое качественное состояние, обладающее рядом специфических особенностей.

При растворении в полярном диссоциирующем растворителе макромолекула полиэлектролита диссоциирует с образованием полииона и низкомолекулярных противоионов. В растворе полимерная цепь несет на себе

заряженные группы, а в окружающей среде присутствуют низкомолекулярные ионы противоположного знака - **противоионы**.

В растворах обычных нейтральных полимеров состояние полимерной цепи определяется в основном энтропийным фактором. Чем больше энтропия растворения полимера, тем больше термодинамическая вероятность различных способов расположения макромолекулы, тем легче ее переход из одного состояния в другое. В случае полиэлектролита состояние полимерной цепи определяется также и энергией электростатического взаимодействия заряженных групп. Наличие сил электростатического отталкивания между одноименно заряженными группами приводит к резкому изменению пространственного расположения полимерной цепи, изменению конформации макромолекулярного клубка. С увеличением степени диссоциации эти изменения могут быть значительными. В свою очередь величина степени диссоциации определяется природой растворителя, концентрацией раствора, присутствием в системе низкомолекулярных электролитов. Таким образом, конформационное состояние макромолекулы полиэлектролита и электрохимические свойства его раствора находятся в тесной взаимосвязи.

В тоже время строение раствора полиэлектролита отличается от строения растворов обычных низкомолекулярных электролитов. Это отличие вызвано тем, что раствор полиэлектролита представляет собой некую дискретную систему; в ней микрообъемы ограничены размером макромолекулярных клубков, в которых сосредоточен заряд определенного знака. Локальное скопление заряда создает вокруг макроиона сильное электростатическое поле. В результате значительная часть противоионов удерживается вблизи макроиона силами электростатического притяжения. Возникающий электростатический потенциал макроиона и определяет специфические свойства полиэлектролита. Эти свойства зависят от характера и степени взаимодействия заряженных групп в пределах одной цепи и полиионов в целом между собой и с окружающими их низкомолекулярными противоионами.

1. Ионизационные свойства полиэлектролитов

Наибольший интерес представляют водные растворы полиэлектролитов, в которых происходит электролитическая диссоциация соответствующих функциональных групп, входящих в состав звеньев молекулярных цепей.

В растворе низкомолекулярного электролита, например, слабой кислоты с одной ионогенной группой вида НА существует равновесие:



Степень диссоциации $\alpha = \sqrt{K_a/C}$, где K_a - константа ионизации, C - концентрация. В данном случае заряды равномерно распределены по всему объему раствора. В таких системах ионная сила раствора слабо влияет на K_a и соответствующие коэффициенты активности близки к единице.

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{или} \quad [H^+] = \frac{[HA]}{[A^-]} K_a$$

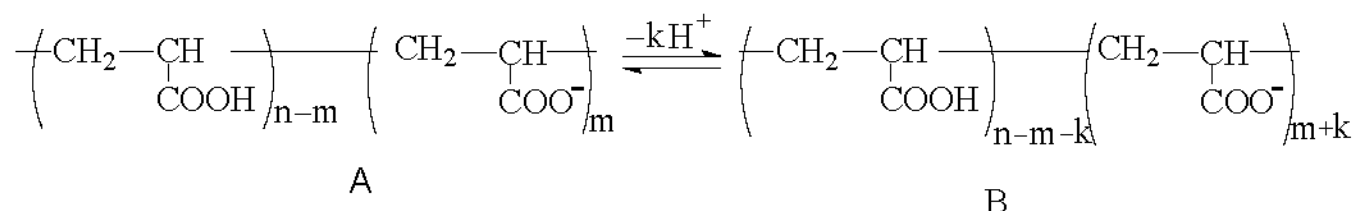
$$\lg[H^+] = \lg K_a - \lg \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \text{или} \quad -\lg[H^+] = -\lg K_a + \lg \frac{[A^-]}{[HA]},$$

$$\text{откуда } pH = pK_a + \lg \frac{[A^-]}{[HA]}, \quad \frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

$$\text{тогда } pH = pK_a + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (1)$$

Ионизационное равновесие в растворах полиэлектролитов включает в себя большое число одновременно существующих равновесных состояний. Их количество и характер определяются, наряду с общими факторами, такими как ионогенные свойства участвующих в диссоциации групп, природа растворителя, температура и пр., также рядом специфических, связанных со строением растворенного полимерного вещества.

Рассмотрим ионизационное равновесие в растворе полиэлектролита, содержащего P ионогенных групп, например, слабой полиакриловой кислоты, каждое мономерное звено которой содержит одну группу $COOH$ (в данном случае P совпадает со степенью полимеризации n).



При диссоциации поликислоты в водном растворе образуются высокомолекулярный анион и ионы водорода. Степень диссоциации кислоты $\alpha = m/n$, где m - заряд макромолекулы. В этом случае, α и m фактически являются средними величинами, так как в растворе будут находиться частицы со всеми промежуточными степенями ионизации, начиная от недиссоциированных ($m=0$) и кончая полностью ионизированными ($m+k=n$).

Константа равновесия будет определяться соотношением: $K = \frac{[H^+][B]\alpha P}{[A](1-\alpha)P}$, где

скорость прямой реакции пропорциональна концентрации макромолекул с зарядом m ($[A]$) и количеству карбоксильных групп в макромолекуле $(1-\alpha)P$, а обратной реакции - концентрации ионов водорода, концентрации макромолекул с зарядом $m+k$ ($[B]$) и количеству ионизированных групп (αP).

При больших P и $m \gg 1$, и при k , незначительно отличающемся от 1, можно считать, что концентрации частиц A и B практически неразличимы. Тогда ионизационное равновесие в растворе полиэлектролита будет описываться уравнением по форме, тождественным уравнению (1) для низкомолекулярного электролита.

Однако, учитывая, что карбоксильные группы расположены на полимерной цепи, для отрыва каждого следующего протона необходимо затратить дополнительную работу на преодоление сил электростатического поля, созданного соседними, ранее продиссоциированными (уже заряженными) группами. Это означает, что процесс диссоциации, а, следовательно, и константа диссоциации будет зависеть от числа ранее продиссоциированных групп. Общее изменение стандартной свободной энергии процесса диссоциации ионогенных групп на цепи должно включать и электростатическую составляющую, величина которой будет зависеть от заряда полииона, т.е. от степени диссоциации его ионогенных групп. Электростатическая составляющая - это работа, затраченная на преодоление сил электростатического поля полииона. Она зависит от многих факторов: электростатических взаимодействий вдоль полимерной цепи, строения полимерной цепи, частоты следования ионогенных групп, их природы, ионной силы раствора, конформации макромолекул, которая, в свою очередь, определяется энергией взаимодействия полимер - растворитель, температурой. Уравнение для полимерного электролита записывается в виде:

$$pH = pK_0 + \Delta pK + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

где величина pK_0 связана с энергией, затраченной на электролитическую диссоциацию изолированной связи $-COO-H$, а ΔpK - с работой против электростатических сил.

Повышение ионной силы приводит к ослаблению электростатических взаимодействий в полимерной цепи вследствие частичного экранирования зарядов и увеличению эффективной константы диссоциации поликислоты. В результате кривая титрования полиэлектролита приближается к кривой титрования низкомолекулярного аналога. Но кривые не совпадают, так как даже при весьма высокой ионной силе раствора взаимодействия между ближайшими по цепи заряженными группами не экранируются полностью.

На рис.1 показаны зависимости pK от α для низкомолекулярной кислоты (кривая 1) и примерный вид той же зависимости для полимерной кислоты (кривая 2). Отрезок, отсекаемый кривой 2 на оси ординат, равен pK_0 . Он характеризует константу диссоциации первой кислотной группы (при $\alpha=0$), которая, как правило, соответствует константе диссоциации мономерного

аналога данного полиэлектролита. Если в растворе полимера присутствуют ионы низкомолекулярного электролита, то снижаются электростатические взаимодействия вдоль цепи. Это происходит вследствие экранирования заряженных групп макромолекулы противоположно заряженными ионами и находит свое отражение в менее сильной зависимости pK от α (кривая 3)

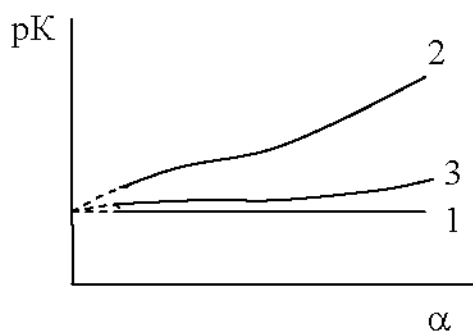


Рис. 1. Зависимость величины pK от степени ионизации для низкомолекулярной кислоты (1), поликислоты в отсутствии (2) и в присутствии (3) низкомолекулярного электролита.

Кроме того, на кривую титрования существенно влияет строение полимерной цепи, в частности конфигурации звеньев, а также конформация, принимаемая ею в растворе.

Ионизация полиэлектролита может сопровождаться кооперативным конформационным переходом молекулярных цепей, т.е. резким изменением формы макромолекул в растворе. Так, молекулы полиметакриловой кислоты обладают в водном растворе компактной вторичной структурой, стабилизированной неполярными взаимодействиями боковых метильных групп и водородными связями, но при титровании раствором щелочи происходит ионизация полиэлектролита и, следовательно, усиление взаимного отталкивания звеньев. Это приводит к разрушению вторичной структуры макромолекул. У полиакриловой кислоты нет специфических вторичных структур и кооперативные конформационные переходы не характерны.

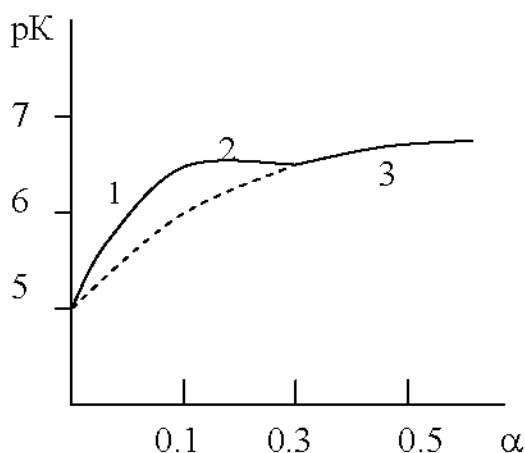


Рис.2. Зависимость величины pK от степени ионизации для поликислоты, обладающей специфической структурой в водном растворе.

На кривой титрования структурированной поликислоты (рис.2), представленной в координатах $pK - \alpha$ можно выделить три участка:

1 - начальный участок резкого увеличения pK , который отвечает ионизации структурированной формы поликислоты;

2 - участок, соответствующий конформационному переходу, т.е. возрастания pK с увеличением заряда на цепи компенсируется разворачиванием цепи и уменьшением линейной плотности заряда.

3 - пологий участок подъема кривой, который отвечает ионизации макромолекул в неструктурированной форме.

2. Особенности гидродинамических свойств полиэлектролитов

Характерным свойством растворов высокомолекулярных соединений является высокая вязкость, которая значительно выше вязкости растворов низкомолекулярных веществ тех же концентраций.

Для незаряженных полимеров приведенная вязкость $\eta_{пр}$ большей частью линейно убывает с уменьшением концентрации раствора, стремясь, при экстраполяции к нулевой концентрации, к своему пределу - характеристической вязкости $[\eta]$.

Для ионизированных макромолекул при низких ионных силах раствора зависимость приведенной вязкости от концентрации аномальна: их приведенная вязкость первоначально убывающая, с уменьшением концентрации полиэлектролита затем нелинейно возрастает (рис.3).

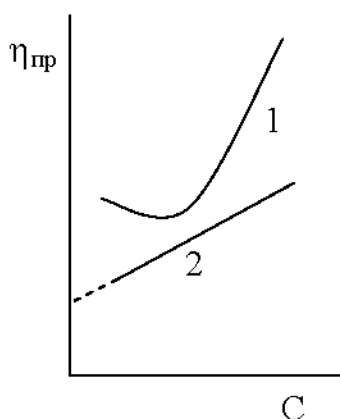


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости водного раствора полиэлектролита от концентрации (1); 2 - то же в присутствии избытка нейтрального низкомолекулярного электролита.

Возрастание приведенной вязкости с разведением раствора полиэлектролита вызвано увеличением объема и соответственно - линейных размеров макромолекулярных клубков из-за увеличения электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев цепи. Это явление называется полиэлектролитным набуханием. Именно это свойство является одной из причин, по которой полиэлектролиты были

выделены в особый класс соединений. При разбавлении раствора полиэлектролита ионная сила раствора уменьшается, вместе с тем ослабевает и взаимодействие полиион - противоион. Это приводит к тому, что силы электростатического отталкивания между заряженными группами полимера возрастают - происходит увеличение макромолекулярного клубка (набухание), число вязкости возрастает. Следует отметить, что удельная вязкость раствора полиэлектролита при разбавлении уменьшается, возрастает именно приведенная вязкость, которая, как и характеристическая вязкость, пропорциональна эффективному объему, занимаемому полиионом в растворе.

Кривая 1 (рис.3.), отражающая два различных по своей природе процесса, может быть разбита на два участка. Правая ветвь отвечает области концентраций раствора, в которой еще слабо проявляются полиэлектrolитные свойства и уменьшение приведенной вязкости объясняется разбавлением. Левая ветвь кривой отвечает состоянию ионизированной макромолекулы. В точке минимума происходит "уравновешивание" процессов разбавления и полиэлектrolитного набухания.

Полиэлектrolитное набухание можно устранить путем введения в исходный раствор некоторого избытка нейтрального низкомолекулярного электролита (рис.3, 2) или путем поддержания постоянной ионной силы раствора при разбавлении (рис.5, 3). Тогда концентрация компенсирующих противоионов в молекулярных клубках не изменяется при разбавлении, и полиэлектrolит в растворе ведет себя, как незаряженный полимер: приведенная вязкость линейно уменьшается с уменьшением концентрации. Аналогичное поведение обнаруживает полиэлектrolит в растворителях с относительно низкой диэлектрической проницаемостью, в которых электrolитическая диссоциация практически не происходит. Подбором подходящего неводного растворителя пользуются при определении молекулярной массы полиэлектrolита вискозиметрическим методом.

Зависимость числа вязкости от концентрации для растворов полиэлектrolитов подчиняется эмпирическому уравнению Фуосса:

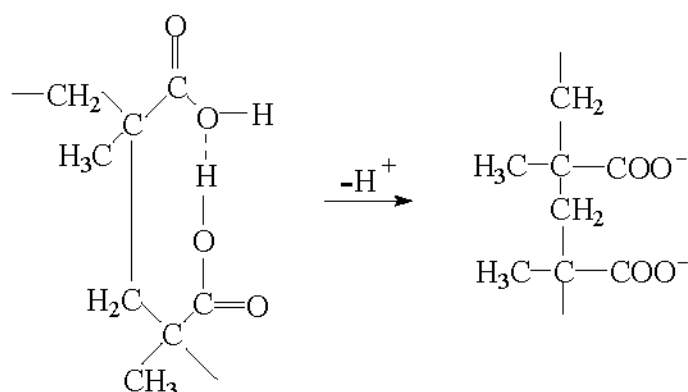
$$\frac{\eta_{уд}}{c} = \frac{[\eta]}{1+B\sqrt{c}}$$

где предельное число вязкости $[\eta]$, полученное экстраполяцией к нулевой концентрации, зависит от состава полимера и его молекулярной массы, а B характеризует электростатическое взаимодействие полииона с простыми ионами. Уравнение описывает интервал концентраций, в котором

изменение числа вязкости происходит в результате полиэлектролитного набухания.

Полиэлектролитное набухание проявляется при изучении зависимости вязкости раствора слабого полиэлектролита от pH (или от α).

Если к водному раствору полиметакриловой кислоты добавить NaOH, то получится натриевая соль, которая практически нацело распадается на макроионы и ионы натрия. По мере нейтрализации полиметакриловой кислоты степень диссоциации и заряд макроиона будут постепенно увеличиваться, однако вязкость раствора полиэлектролита резко возрастает (рис. 4). Поскольку при нейтрализации не происходит возрастания концентрации раствора полимера (а даже наоборот), то этот факт может быть объяснен изменением формы растворенных частиц. Цепь недиссоциированной макромолекулы полиметакриловой кислоты стремится сворачиваться в клубок не только вследствие внутримолекулярного движения, но и в результате возникновения водородных связей. В процессе нейтрализации на месте карбоксильных групп, обуславливающих образование водородной связи, образуются одинаково заряженные группы COO^- , которые, взаимно отталкиваясь, вызывают выпрямление свернутой цепи:



Повышение pH среды усиливает диссоциацию ионогенных групп, и макромолекула выпрямляется. Максимальное разворачивание наблюдается не в точке нейтрализации, а при $\alpha = 0.5 - 0.8$. При более высоких значениях α вязкость уменьшается, что объясняется повышением ионной силы раствора и экранированием зарядов в цепи. Повышение ионной силы приводит к подавлению полиэлектролитного набухания. На кривых зависимости приведенной вязкости от pH (рис.4) наблюдается снижение значений $\eta_{\text{пр}}$ при повышении концентрации полиэлектролита. Аналогичные изменения происходят при введении в раствор нейтральных солей (объясните, почему соответствующие одному pH значения характеристической вязкости увеличиваются с уменьшением концентрации раствора полиэлектролита?).

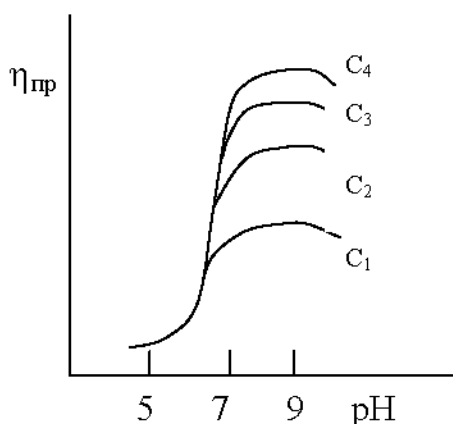


Рис.4. Зависимость приведенной вязкости водного раствора поликислоты от ее содержания в растворе и pH($C_1 > C_2 > C_3 > C_4$).

Таким образом, для одного и того же полиэлектролита в зависимости от pH среды можно получить как крайне вытянутые частицы и компактные клубки, так и промежуточные конформации макромолекулы.

Интересен метод **изоионного разбавления**, заключающийся в разбавлении раствора полиэлектролита при постоянной ионной силе раствора. Для поддержания постоянной ионной силы в процессе разбавления в раствор вводят определенное количество низкомолекулярного электролита. Сложность поддержания постоянной ионной силы заключается в учете вклада полиэлектролита, так как суммарная ионная сила (I) определяется вкладами низкомолекулярного электролита $I_{НМЭ}$ и полиэлектролита $I_{ПЭ}$. Если полиэлектролит сильный, то $I_{ПЭ} = C\phi$, где C - концентрация полиэлектролита, ϕ - доля "собственных" противоионов ($\phi < 1$, т.к. часть противоионов удерживается полиионами). На практике разбавление производят растворами соли разных концентраций. Если ионная сила раствора соли больше ионной силы исходного раствора полиэлектролита, то зависимость приведенной вязкости от концентрации (рис.5) выражается вогнутой кривой (1), если меньше - то выпуклой (2).

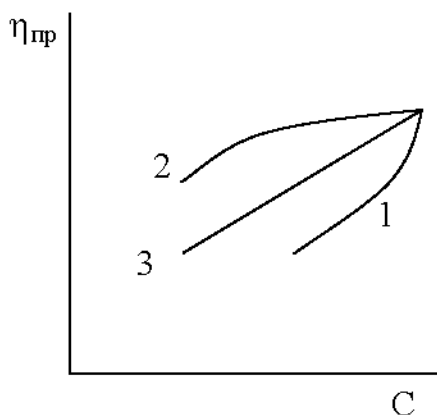


Рис. 5. Зависимость $\eta_{пр}$ от концентрации раствора при различной ионной силе раствора полиэлектролита и низкомолекулярной соли.

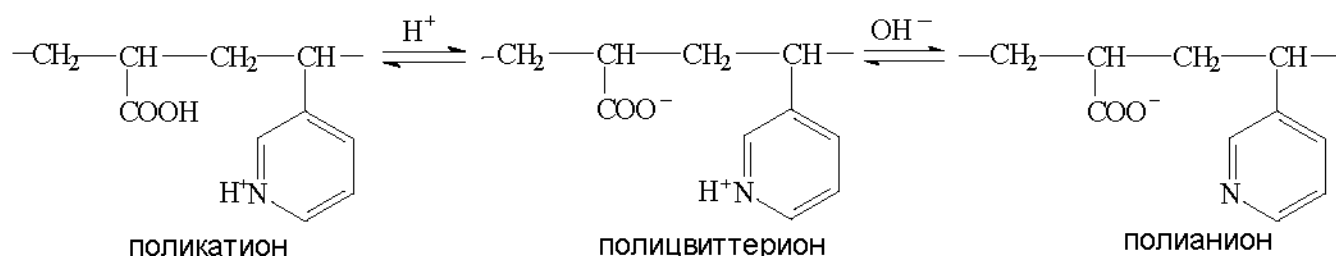
Разбавление проводят до тех пор, пока не получают прямолинейную зависимость (3). Это означает, что ионная сила раствора в ходе разбавления

остается постоянной, а подобранная концентрация низкомолекулярного электролита равняется ионной силе исходного раствора полиэлектролита $C_{\text{нмс}} = C_0 \phi$, где $C_{\text{нмс}}$ - концентрация раствора низкомолекулярной соли, используемого для разбавления, C_0 - концентрация исходного раствора полиэлектролита. Пользуясь этим уравнением, можно определить долю свободных противоионов в растворе и долю противоионов $(1 - \phi)$, связанных полиионами. Последняя не зависит от концентрации полимера и ионной силы раствора.

3. Полиамфолиты

Среди полиэлектролитов отдельное место занимают полиамфолиты – сополимеры, содержащие звенья, как с кислотными, так и с основными группами. Интерес к полиамфолитам обусловлен принадлежностью к ним биополимеров, а также достаточно широким практическим использованием (коагулянты, флокулянты, структурообразователи и др.).

Ионизационное равновесие в растворах полиамфолитов имеет свои особенности. В нейтральной среде у сополимеров в равной степени ионизируются карбоксильные и основные группы. В кислой среде диссоциация кислотных групп значительно подавлена, а в результате протонизации основные группы макромолекулы имеют положительный заряд. В щелочной среде (при высоких значениях pH) диссоциируют кислотные группы, макромолекула заряжается отрицательно. Ионизационное равновесие на примере сополимера акриловой кислоты с 5-винилпиридином может быть представлено следующей схемой:



Особенностью полиамфолитов является наличие **изоэлектрического состояния (ИЭС)**, т.е. области pH, в которой макромолекулы представляют собой **полицвиттер-ионы**.

В области ИЭС разноименные функциональные группы полимерной цепи взаимодействуют друг с другом с образованием внутримолекулярных ионных связей $>\text{N}^+\text{H} \dots \text{OOC}-$. В зависимости от состава полиамфолита в ионную связь вступает только определенная часть групп каждого типа. Например, если в составе сополимера акриловой кислоты с винилпиридином в избытке звенья винилпиридина, то в образовании

ионных связей участвует 30% пиридиновых групп, а в образце, где преобладает содержание акрилатных звеньев, - 60%. Наличие кислотных и основных групп в полиамфолитах обуславливает существенное влияние их друг на друга, что проявляется в усилении ионогенных свойств компонентов (их кислотности и основности).

Значение рН раствора, при котором суммарный заряд макромолекулы равен нулю, называется **изоэлектрической точкой (ИЭТ)** полиамфолита. Значение ИЭТ зависит от состава сополимера, силы основных и кислотных групп. Существует правило полиамфолитов: чем больше в макромолекуле кислотных групп, тем меньше изоэлектрическая точка. Величина ИЭТ не зависит от концентрации полиамфолита и является его важной константой. На существующем различии ИЭТ белков основано фракционирование их смесей.

ИЭТ определяют с помощью электрокинетических методов (электрофорез) или по изменению физико-химических свойств растворов, зависимости которых от рН обладают минимумом в ИЭТ (вязкость, электропроводность). Например, удельная вязкость ($\eta_{уд}$) минимальна в ИЭТ, так как макромолекула принимает свернутую конформацию вследствие того, что взаимное притяжение противоположно заряженных боковых групп, когда они присутствуют в равных количествах, преобладает над взаимным отталкиванием одноименно заряженных групп (Рис.6, кривая 1). При удалении от ИЭТ макромолекула полиамфолита приобретает суммарный положительный или отрицательный заряд и стремится к разворачиванию из-за взаимного отталкивания одноименных зарядов в цепи. При этом увеличение ионной силы раствора (кривая 2) приводит к подавлению разворачивания макромолекул вдали от ИЭТ, и, напротив, к увеличению разворачивания вблизи ИЭТ (объясните почему?).

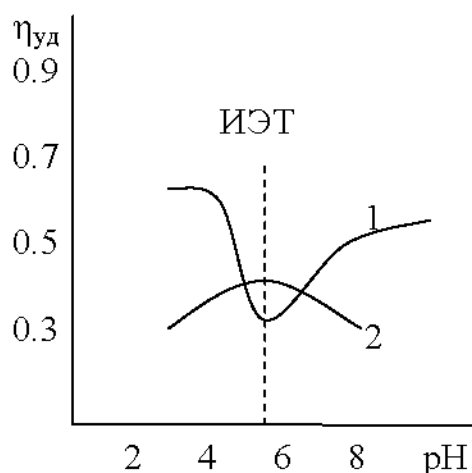


Рис. 6. Зависимость $\eta_{уд}$ водного раствора полиамфолита от рН раствора.

Макромолекулы полиамфолитов содержат звенья, в состав которых

входят неполярные (гидрофобные) и полярные (гидрофильные) группы. Благодаря этому обстоятельству полиамфолиты являются поверхностно-активными веществами.

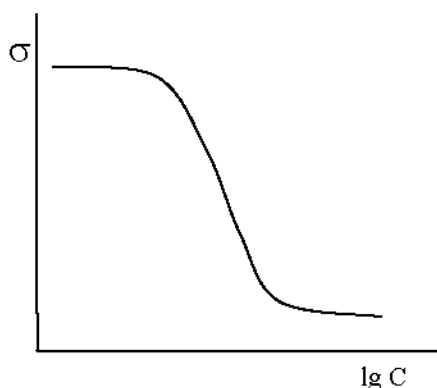


Рис.7. Изотерма поверхностного натяжения раствора полиамфолита при $\text{pH} = \text{pH}_{\text{ИЭТ}}$.

Исследования поверхностно-активных свойств полиамфолитов показали, что при значениях pH , соответствующих области ИЭС, зависимость $\sigma - \lg C$ (рис.7) имеет четко выраженный излом, который указывает ту критическую концентрацию, при которой достигается насыщение адсорбционного слоя полимера на границе раздела жидкость - газ и начинаются изменения в объеме раствора. При концентрациях полимера выше критической наблюдается помутнение растворов полиамфолитов, что свидетельствует об их фазовом разделении. Критическая концентрация C_k , соответствующая установлению предельных значений поверхностного натяжения, тем меньше, а поверхностная активность тем выше, чем ближе к ИЭТ полиамфолита. В области ИЭС полиамфолита при концентрациях ниже критической макромолекулы свернуты "на себя", образуя внутримолекулярные связи, в то время как при более высоких концентрациях имеют место и межмолекулярные взаимодействия.

Для большинства полиамфолитов, как природных (белков), так и синтетических, характерно образование в области ИЭС устойчивых дисперсий, что сопровождается ростом оптической плотности.

В растворах полиамфолитов при достижении критической концентрации существует термодинамическое равновесие между агрегатами макромолекул и молекулярно-растворимыми полиамфолитами: истинный раствор \rightleftharpoons коллоидная система, макромолекулы \rightleftharpoons частицы. Можно предположить наличие взаимодействий, приводящих к фазовому разделению: гидрофобных, электростатических и водородных связей. Гидрофобные взаимодействия возникают вследствие стремления неполярных групп к объединению, чтобы избежать соприкосновения с водой. Электростатические взаимодействия возникают между функциональными группами, несущими на себе заряды: COO^- , NH^+ .

Природа взаимодействий во многом определяется составом сополимера. Так, если в сополимере содержатся небольшое количество кислотных групп, то определяющими при образовании новой фазы являются гидрофобные взаимодействия. Аналогично ведут себя и природные полиамфолиты, например, белки

Наряду с изоэлектрической точкой существует **изоионная точка (ИИТ)**, численно представляющая собой значение рН водного раствора полиамфолита в отсутствие посторонних ионов, обусловленное диссоциацией собственных ионогенных групп (или в присутствии посторонних ионов, но при равной адсорбции положительных и отрицательных ионов макромолекулой). В изоионной точке заряд макромолекул определяется природой и соотношением кислотных и основных групп. Если ИИТ равна 7, то она совпадает с ИЭТ. ИИТ в отличие от ИЭТ зависит от концентрации раствора. С уменьшением концентрации полиамфолита в изоионном растворе средний заряд макромолекулы увеличивается и соответственно изменяется значение рН раствора (в кислой области рН уменьшается, в щелочной - увеличивается). Однако при повышении концентрации (более 1%) заряд макромолекул уменьшается до такой степени, что ИИТ практически перестает зависеть от концентрации раствора.

Добавление в раствор полиамфолитов посторонних ионов, сорбируемых макромолекулой приводит к изменению ИИТ. Как уже упоминалось, положение ИИТ не изменяется лишь при связывании одинакового количества посторонних анионов и катионов.

ИИТ можно определить несколькими способами. Во-первых, измерением рН водного раствора полиэлектролита (в отсутствие посторонних ионов). Во-вторых, в результате титрования раствора при разных ионных силах получают семейство кривых, различающихся наклоном в кислой и щелочной областях, но пересекающихся в одной точке – ИИТ. В ряд растворов с различным рН добавляют полиамфолит; рН раствора, оставшийся без изменения, соответствует ИИТ.

РАБОТА 1. Определение констант диссоциации полимерной кислоты и ее низкомолекулярного аналога.

Задание. Провести потенциометрическое титрование полиакриловой кислоты и ее низкомолекулярного аналога – пропионовой кислоты. Сопоставить полученные кривые титрования и зависимости рК от α . Изучить гидродинамическое поведение поликислоты в зависимости от рН и ионной силы раствора.

Оборудование: лабораторный рН-метр, магнитная мешалка,

аналитические весы, вискозиметр, секундомер, резиновая груша, стакан на 50 мл, бюретка.

Реактивы: водный раствор полиакриловой кислоты (ПАК) с концентрацией 0.05 н, водный раствор пропионовой кислоты с концентрацией 0.05 н, водный раствор NaOH с концентрацией 0.1 н, NaCl (сухая соль).

Методика работы. Работа выполняется на лабораторном рН-метре со стеклянным электродом в качестве измерительного при комнатной температуре.

Титрование и определение вязкости раствора полиакриловой кислоты. 20 мл 0.05 н водного раствора ПАК титруют раствором NaOH, одновременно измеряя вязкость раствора с помощью вискозиметра. Значения рН определяют после добавления каждые 0.5 мл раствора NaOH, время истечения раствора определяют для исходного раствора поликислоты и затем, в ходе титрования при изменении рН примерно на 1. При этом время истечения для каждого значения рН измеряют не менее трех раз. Для определения времени истечения, раствор с помощью резиновой груши засасывают в вискозиметр так, чтобы его уровень был выше верхней метки вискозиметра. При помощи секундомера измеряют время прохождения мениском расстояния от верхней до нижней метки. После окончания титрования, тщательно вымыв вискозиметр, определяют время истечения чистого растворителя - дистиллированной воды.

Форма записи результатов:

t_0 - время истечения чистого растворителя (с)

Количество добавленной щелочи, мл	рН раствора	Время истечения раствора, с	$\eta_{\text{отн}} = t/t_0$	$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1$
---	----------------	-----------------------------------	-----------------------------	--

Титрование раствора ПАК в присутствии нейтральной соли.

Для титрования берут 20 мл 0.05 н водного раствора ПАК, добавляют такое количество NaCl, чтобы ее концентрация была равной 0.1 н. Титрование и определение вязкости раствора производят аналогично титрованию ПАК в отсутствие соли.

Титрование раствора пропионовой кислоты. 20 мл 0.05 н водного раствора пропионовой кислоты титруют 0.1 н NaOH.

Обработка результатов.

На одном графике строят три кривые потенциметрического титрования: растворов пропионовой кислоты и ПАК в отсутствие и в присутствии нейтральной соли. Рассчитывают значения рК для пропионовой кислоты и

ПАК по формуле:

$$pH = pK + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

При этом принимают, что в отсутствие щелочи степень диссоциации слабой кислоты $\alpha=0$, а в точке нейтрализации $\alpha=1$ и что между количеством добавленной щелочи и α имеется прямая зависимость. Точку нейтрализации можно определить как максимум зависимости $\Delta pH / \Delta V$ от объема добавленной щелочи.

Форма записи результатов:

α	$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	ПАК		Пропионовая кислота	
		pH	pK	pH	pK

Строят графики зависимости pK от α для ПАК и пропионовой кислоты. Экстраполяцией зависимости pK от α к $\alpha = 0$ определяют константу диссоциации pK₀ поликислоты. Строят графики зависимости удельной вязкости поликислоты от pH раствора.

Обсуждение результатов. Объясните различие в поведении ПАК и пропионовой кислоты в растворе при титровании; влияние ионной силы раствора на поведение полиэлектролита в растворе; зависимость вязкости раствора ПАК от pH раствора и ионной силы.

РАБОТА 2. Определение изоэлектрической точки полиамфолита и ее смещение в присутствии BaCl₂ методом вискозиметрии.

Задание. Определение изоэлектрической точки желатина и ее смещение в присутствии хлористого бария.

Оборудование: лабораторный pH-метр, термостат, магнитная мешалка, термостатированная ячейка для титрования, аналитические весы, вискозиметр, секундомер, резиновая груша, плоскодонная колба на 50 мл, цилиндр на 25 мл, бюретка на 20 мл - 2 шт.

Реактивы: желатин пищевой, водный раствор NaOH 0.02 н, водный раствор HCl 0.03 н, BaCl₂ (сухая соль).

Методика работы и обработка результатов.

Работа выполняется на pH-метре со стеклянным электродом в качестве измерительного. Изоэлектрическую точку (ИЭТ) желатина устанавливают

из зависимости изменения вязкости его раствора от pH при титровании кислотой и щелочью. Готовят 100 мл 1% раствора желатина в воде, растворяя его при нагревании (не выше 40°C) и перемешивая с помощью магнитной мешалки. Все измерения производят при 40°C.

20 мл приготовленного раствора желатина помещают в термостатированную ячейку для титрования и титруют 0.03 н HCl, одновременно определяя вязкость раствора по времени его истечения. Время истечения замеряют для исходного раствора и в процессе титрования вблизи следующих значений pH: 5.0; 4.75; 4.5; 4.25; 4.0; 3.75; 3.5; 3.0; 2.5; 2.0. По окончании эксперимента электроды промывают дистиллированной водой, вискозиметр моют горячей водой и определяют время истечения чистого растворителя - дистиллированной воды (при 40°C).

Вторую порцию раствора (20 мл) желатина титруют 0.02 н NaOH при 40°C, измеряя время истечения для исходного раствора и вблизи значений pH: 6.0; 7.0; 8.0; 9.0; 10.0; 11.0.

В третьей порции раствора желатина (20 мл) растворяют BaCl₂, в количестве, необходимом для создания концентрации соли 0.01 М. Полученный раствор титруют 0.03 н раствором HCl, по аналогии, измеряя вязкость вблизи тех же значений pH.

Форма записи 'результатов':

Количество добавленной кислоты или щелочи, мл	pH	Время истечения раствора t, с	$\eta_{\text{отн}} = t/t_0$	$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1$
---	----	-------------------------------------	-----------------------------	--

На одном графике строят кривые потенциометрического титрования, на другом - зависимость удельной вязкости растворов от pH среды. Определяют изоэлектрическую точку желатина, и ее смещение в присутствии нейтральной соли.

Объяснить: зависимость вязкости раствора желатина от pH раствора; причину смещения изоэлектрической точки желатина в присутствии постороннего низкомолекулярного электролита.

Ионнообменные смолы (иониты)

Ионнообменными смолами называют полимерные сорбенты, имеющие трехмерную сетчатую структуру, содержащие ионогенные группы, способные к диссоциации и обмену с ионами окружающей среды. Отличительная особенность этого класса полиэлектролитов состоит в том, что они нерастворимы в воде и других растворителях, хотя способны набухать в них.

Требование полной нерастворимости связано с практическим применением ионитов в ионнообменных колоннах, где эти смолы находятся длительное время в соприкосновении с водой или растворителями. Нерастворимость достигается путем сшивания линейных макромолекул в трехмерную сетку за счет создания мостиков между заранее полученными линейными молекулами или за счет синтеза полимеров из смеси бифункциональных и полифункциональных мономеров. Число и длина мостиков, определяющих "густоту" сетки, зависит от количества и природы использованных при реакции "сшивающих агентов" и оказывает очень сильное влияние на свойства ионитов.

По способу получения ионообменные смолы делятся на стандартные или гелиевые, макропористые и иониты в смешанном слое.

Гелиевые иониты получают на основе пространственно сшитых полимеров или сополимеров, синтез которых проводят в блоке. Сами сополимеры, в которые вводят ионогенные группы, называют скелетом, каркасом или матрицей. На матрице закреплены группы, несущие заряд, так называемые **фиксированные ионы**. Ионы, компенсирующие заряд матрицы, называются **противоионами**. При помещении ионита в ионизирующую среду, противоионы в пределах матрицы приобретают определенную подвижность, что и обуславливает способность ионита к обмену.

Иониты обладают высокой поглотительной способностью; объем пор у них очень мал и они поглощают ионы малых размеров. Ионы больших размеров они поглощают только из сред, в которых набухают. Способность смолы к набуханию зависит от степени гидратации ионогенных групп, которая определяет сродство смолы к воде; природы сорбируемых ионов и числа поперечных связей в полимере. Чем больше число поперечных связей, тем меньше степень набухания и тем меньше возможность диффузии крупных ионов вглубь полимерной матрицы. Регулирование густоты сетки является одним из приемов получения селективных ионитов. Большая способность ионита к набуханию приводит к резкому снижению его механической прочности. Поэтому очень важно иметь иониты, которые могли бы сорбировать ионы из сред, в которых они не набухают, то есть иониты с развитой пористой структурой. Этому требованию удовлетворяют макропористые иониты.

Макропористые иониты получают трехмерной сополимеризацией двух мономеров в присутствии индифферентной жидкости, которая их хорошо растворяет и не участвует в реакции сополимеризации. Например, при сополимеризации стирола с дивинилбензолом в качестве индифферентной жидкости используют н-гептан, изооктан, декан, высшие спирты и др. В

такой жидкости сетчатый сополимер должен набухать, при этом образуется студень, из которого после окончания реакции растворитель удаляют перегонкой с водяным паром. После этого в сетчатом сополимере остаются поры, ранее занятые растворителем. Пористость сополимеров тем больше, чем больше взято растворителя. Эти сополимеры служат каркасом для получения ионитов путем введения функциональных ионогенных групп.

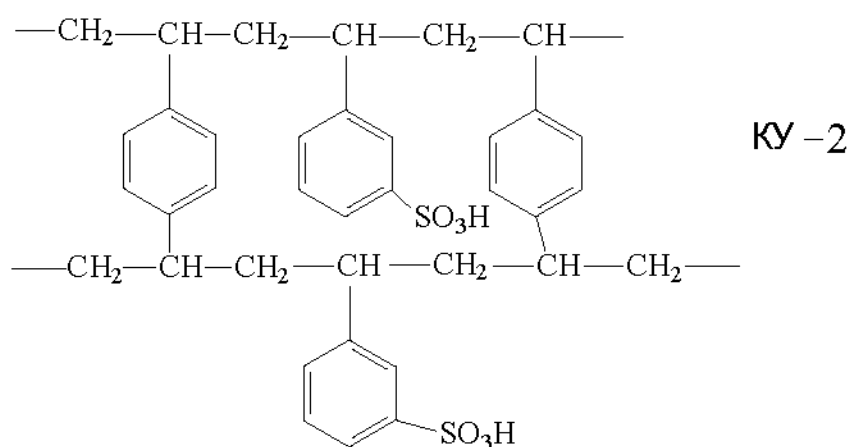
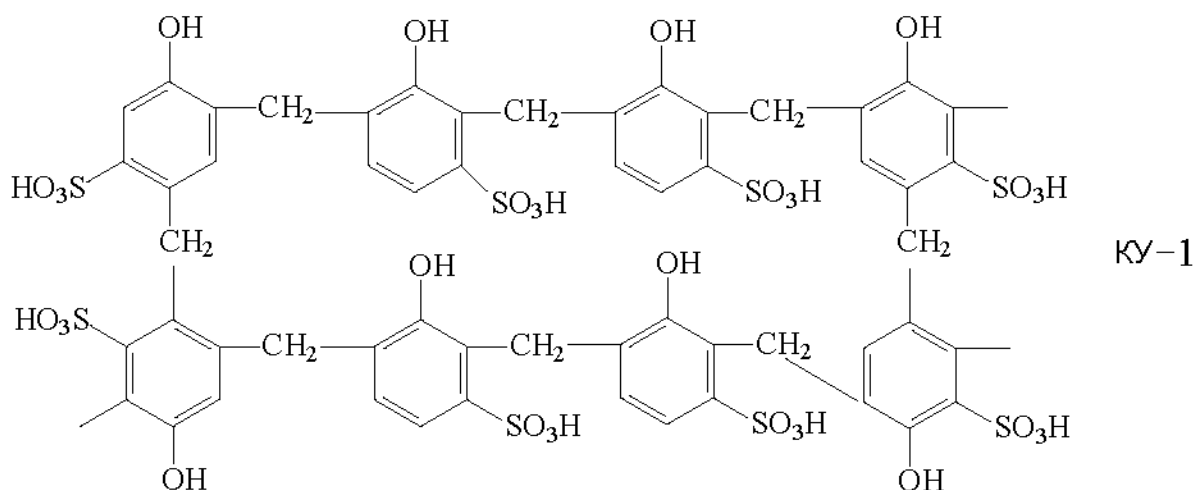
Макропористые иониты обладают улучшенными кинетическими и механическими свойствами, высокой химической стойкостью.

Иониты в смешанном слое - это механическая смесь катионитов и анионитов, получаемая путем пропитки ионитов мономерами, содержащими ионогенные группы противоположного характера, с последующей полимеризацией. Метод деионизации растворов этими ионитами весьма эффективен (высокая степень очистки, практически не зависящая от исходной концентрации электролитов и, обусловленная наличием второго ионита, возможность проведения процессов в нейтральной среде, что важно для биологических объектов и т.д.).

В связи с развитием ряда биохимических методов исследования большое значение приобрели целлюлозоиониты, которые могут быть использованы в виде порошка, ткани или бумаги. Макромолекулы их практически полностью выпрямлены и не связаны между собой в трехмерной сетке, поэтому ионный обмен протекает на поверхности тончайших волокон, обеспечивающих высокоразвитую поверхность, а, следовательно, и высокую скорость обменных реакций. Из целлюлозоионитов наиболее часто применяют сульфэтил(метил)-целлюлозу, фосфорилированную целлюлозу, карбоксиметилцеллюлозу, ди-(три-)этиламиноэтилцеллюлозу и др.

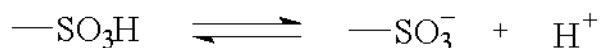
Иониты делятся на катиониты, аниониты и амфотерные.

Катиониты - это нерастворимые сшитые поликислоты или их соли, состоящие из фиксированного отрицательного макроиона и малых подвижных положительных ионов, способных к обмену. В состав полифункциональных кислот входят группы - COOH , $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, остатки фосфорной и мышьяковой кислоты и т.д. В качестве примера можно привести распространенные катиониты КУ-1 и КУ-2.



KY-1 - бифункциональный катионит на основе продукта конденсации фенола и формальдегида (ионообменные группы SO_3H и $-\text{OH}$). KY-2 - монофункциональный катионит на основе продукта сополимеризации стирола и дивинилбензола, выступающего в роли сшивающего агента.

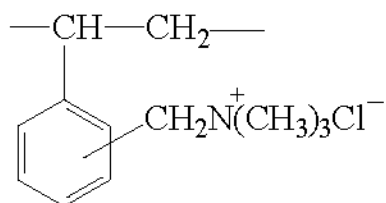
В водной среде $-\text{SO}_3\text{H}$ группы диссоциируют:



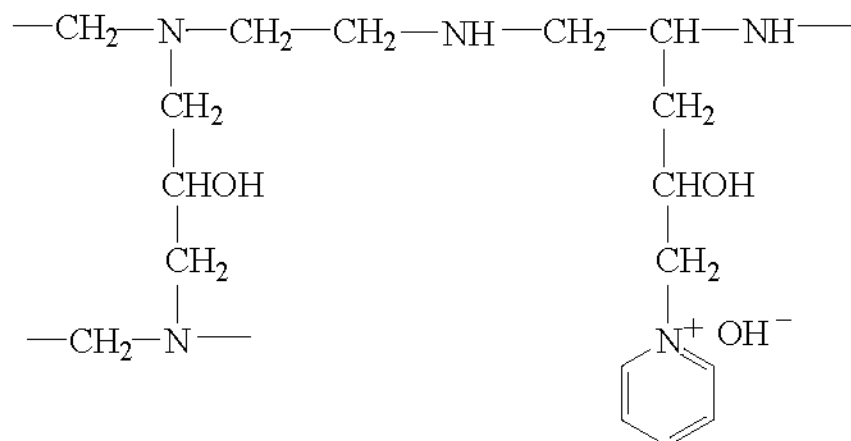
Подвижные катионы образуют диффузную оболочку около отрицательно заряженной поверхности сшитого полимера. Они способны обмениваться на положительные ионы, имеющиеся в растворе.

Аниониты - это нерастворимые сшитые полиоснования или их соли, состоящие из неподвижного положительного макроиона и малых подвижных отрицательных ионов, способных к обмену. В их состав входят такие основные группы как $-\text{NH}_2$, $-\text{N}^+\text{H}_3\text{OH}^-$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, остатки четвертичных сульфониевых и фосфониевых оснований и т.д.

AB-17 - монофункциональный анионит, получаемый аминированием триметиламином хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом, содержащий группы



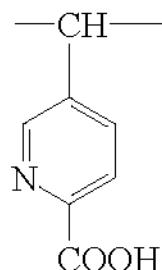
АВ-16 - полифункциональный анионит поликонденсационного типа, содержащий вторичные и третичные аминогруппы алифатического ряда и сильноосновную пиридиновую группу.



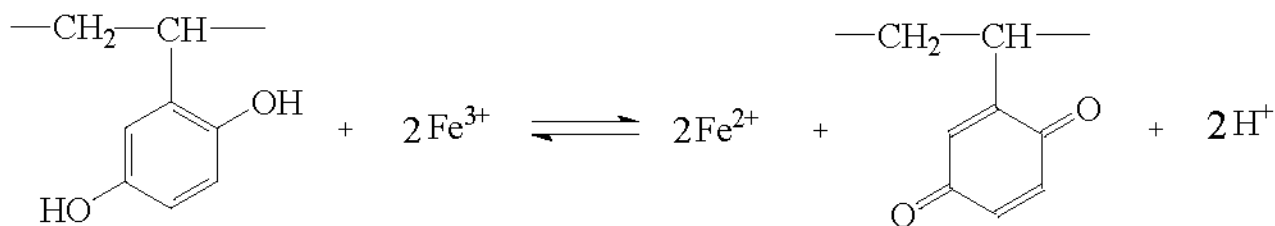
Как видно из приведенных примеров, ионообменные смолы могут содержать однотипные ионогенные группы, т.е. группы одинаковой кислотности или основности, и разнотипные ионогенные группы, т.е. группы различной кислотности и основности.

По степени ионизации иониты подразделяются на сильнокислотные, слабокислотные, сильноосновные и слабоосновные.

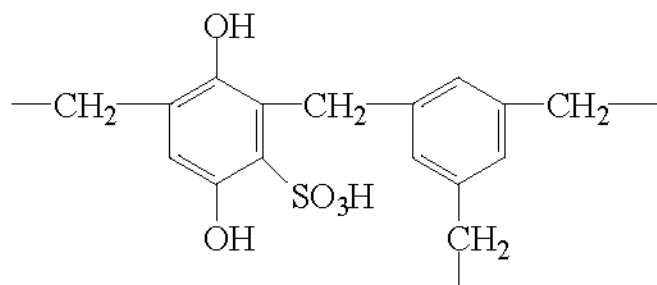
Существуют также **амфотерные иониты**, которые в зависимости от pH среды могут диссоциировать по кислотному или основному типу. Например, полифункциональный амфотерный ионит ВПК, полученный на основе сополимера α -метилвинилпиридина и дивинилбензола с последующим окислением CH_3 -группы до COOH , содержит фрагменты



Особую разновидность представляют **окислительно-восстановительные полимеры**, (которые иногда неправильно называют электронообменниками), способные к переносу электронов, т.е. участвующие в окислительно-восстановительных реакциях с веществами, находящимися в растворе.



Эти полимеры могут содержать и ионообменную группу. Например, смола ЭО-7, кроме гидрохинонной структуры, содержит $\text{---SO}_3\text{H}$ -группу.



Преимущество в использовании окислительно-восстановительных смол по сравнению с низкомолекулярными восстановителями (окислителями) заключается в том, что они не загрязняют рабочие растворы. Их используют для удаления из воды растворенного в ней кислорода, что важно, например, при борьбе с коррозией.

Основные закономерности ионного обмена

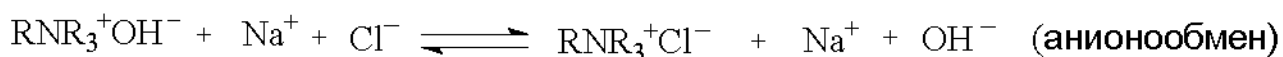
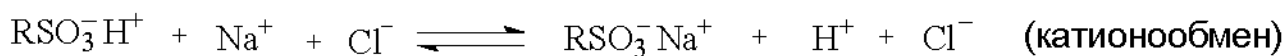
Подвижность противоионов в полимере зависит от характера ионногенных групп. У почти полностью диссоциированного катионита, содержащего, например, группу $\text{---SO}_3\text{H}$, ионы H^+ свободно перемещаются в полимерной фазе, меняясь местами без нарушения условий электронейтральности.

В слабоосновных полимерах, каким является большинство промышленных анионитов, свободно перемещающихся групп OH^- гораздо меньше. В этом отношении электрохимическая природа ионногенных групп не меняется при переходе от низкомолекулярных электролитов к полимерным сетчатым ионитам. Вместе с тем высокомолекулярная часть полиэлектролита, представляющая собой гигантский катион или анион, совершенно лишена подвижности.

При погружении частиц катионита в воду происходит набухание их и растяжение пространственной сетки. Несмотря на стремление ионов H^+ переходить в водную фазу, они удерживаются на небольших расстояниях от поверхности полимера силами электростатического притяжения. Аналогичная связанность ионов OH^- характерна для анионитов. Следовательно, у ионитов отсутствует свободная диффузия ионов H^+ и OH^- в растворах, свойственная низкомолекулярным кислотам и основаниям.

Положение изменяется, если вблизи подвижных ионов появляются

другие ионы с зарядом того же знака. При этом новые ионы, компенсируя притяжение макроиона по отношению к первоначально связанным с ним маленьким ионам, "освобождают" их, давая им возможность диффундировать в раствор, - происходит ионообмен.



Если ионит содержит лишь сильнокислотные или сильноосновные группы, такие как $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NR}_3\text{OH}^-$, то обмен ионов практически не зависит от pH раствора. Этот фактор имеет существенное значение в случае слабо диссоциирующих групп ($-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$), которые активно вступают в ионообмен только в щелочных (кислотные группы) и кислых (основные группы) растворах. Казалось бы, что при контакте ионита с раствором должно было произойти распределение противоионов различного типа между этими фазами с установлением определенного равновесия. Однако в действительности разделение смеси ионов происходит практически полностью. Это обусловлено целым рядом причин.

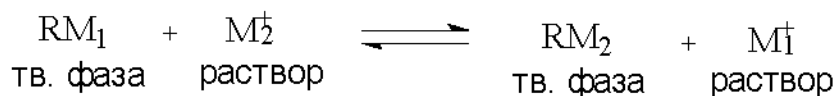
Во-первых, силы электростатического взаимодействия между заряженной матрицей ионита и различными противоионами неодинаковы. Например, при обмене ионов, имеющих разный заряд, притяжение к противоположно заряженной поверхности тем больше, чем выше заряд иона. Так, поглощение ионов будет возрастать в ряду: $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Al}^{3+}$.

Кроме чисто электростатических сил существенную роль играет взаимодействие между ионами и окружающей средой. В случае одинаково заряженных ионов способность удерживания ионитом будет зависеть от их степени гидратации: чем слабее ион гидратирован, тем сильнее он поглощается. Степень гидратации иона увеличивается с уменьшением его радиуса, поэтому поглощение ионов возрастает, например, в ряду: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$.

Одной из причин может явиться несоответствие между диаметром иона и размером пор матрицы ионита. Вследствие этого крупные противоионы не способны проникать вглубь ионообменника, возникает так называемый ситовый эффект.

Отмеченные причины, наряду с другими (pH среды, температура и пр.), приводящие к поглощению ионитом ионов определенного типа, обуславливают важнейшее свойство ионита - селективность. Высокую селективность проявляют иониты, в которых связь между обмененным ионом и матрицей становится ковалентной или одновременно возникают донорно-акцепторные взаимодействия.

Большое практическое и теоретическое значение имеет изучение равновесия, устанавливающегося при ионообменных процессах. В первом приближении процесс можно рассматривать как гетерогенную химическую реакцию, подчиняющуюся закону действия масс.



(R - элементарное звено ионита с одной активной группой; M_1^+ и M_2^+ - обменивающиеся катионы).

Согласно закону действия масс можно записать:

$$\frac{[\text{RM}_2][\text{M}_1^+]}{[\text{RM}_1][\text{M}_2^+]} = K_{\text{M}_1, \text{M}_2} \quad \text{или} \quad \frac{[\overline{\text{M}_2^+}]}{[\overline{\text{M}_1^+}]} = K_{\text{M}_1, \text{M}_2} \frac{[\text{M}_2^+]}{[\text{M}_1^+]},$$

где $K_{\text{M}_1, \text{M}_2}$ - константа ионного обмена,

$[\overline{\text{M}_1^+}], [\overline{\text{M}_2^+}]$ - концентрации ионов M_1^+ и M_2^+ в твердой фазе,

$[\text{M}_1^+], [\text{M}_2^+]$ - концентрация тех же ионов в растворе

Константа ионного обмена представляет собой количественную характеристику способности ионита к обмену с теми или иными ионами. Поэтому ее называют еще **коэффициентом селективности**. Если $K_{\text{M}_1, \text{M}_2} > 1$, то находящийся в растворе катион M_2^+ имеет большее сродство к иониту, чем ион M_1^+ и обмен из раствора протекает достаточно полно. При $K_{\text{M}_1, \text{M}_2} = 1$ сродство ионов M_1^+ и M_2^+ к иониту одинаково. При $K_{\text{M}_1, \text{M}_2} < 1$ обмен практически не происходит, поскольку первоначально находящийся в растворе катион M_2^+ имеет меньшее сродство к иониту, чем ион M_1^+ .

Если обмен происходит между ионами, имеющими различные заряды, то константа ионного обмена будет описываться уравнением:

$$K_{\text{M}_1, \text{M}_2} = \frac{[\overline{\text{M}_2}]^{1/z_2} [\text{M}_1]^{1/z_1}}{[\overline{\text{M}_1}]^{1/z_1} [\text{M}_2]^{1/z_2}}$$

Строго говоря, при рассмотрении процесса ионного обмена с точки зрения термодинамики, вместо концентраций ионов следует вводить соответствующие им значения активности, тогда вышеприведенное уравнение переходит в известное уравнение ионного обмена Никольского:

$$K_{\text{M}_1, \text{M}_2}^0 = \frac{\alpha_2^{-1/z_2} \alpha_1^{1/z_1}}{\alpha_1^{-1/z_1} \alpha_2^{1/z_2}}$$

$K_{\text{M}_1, \text{M}_2}^0$ является термодинамической константой ионообменного равновесия.

Обменная емкость ионитов

Количественной характеристикой способности ионита к ионному обмену является его **обменная емкость**, выражаемая в мг-эквивалентах поглощенных или вытесненных ионов на 1 г сухого ионита или на 1 см³ набухшего ионита. При этом различают полную и рабочую обменные емкости. **Полная обменная емкость (ПОЕ)** определяется количеством ионогенных групп, входящих в состав ионита и соответствует состоянию предельного насыщения всех способных к ионному обмену активных групп ионита. В идеале она является постоянной величиной, однако в реальных условиях она может зависеть от ряда факторов, в частности от pH раствора. **Рабочая или полезная обменная емкость** зависит от многих факторов: количества доступных для обмена мест, степени ионизации при данном pH среды, концентрации и природы иона [заряд, объем, степень гидратации, сродство к активным группам ионита, характера ионита (химическая структура, плотность сшивания, размер зерен)] и поэтому является переменной величиной. При определении обменной емкости необходимо указывать условия, при которых она определена. Существует два основных метода: **динамический и статический**.

При определении обменной емкости в динамических условиях следует различать два типа емкости: **динамическую обменную емкость до проскока (ДОЕ)** и **полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ)**. ДОЕ представляет собой емкость ионита, определяемую до появления в вытекающем из колонки растворе отделяемого иона. ПДОЕ определяется по полному насыщению ионита в колонке данным ионом. Значения емкостей, полученные в статических условиях, обычно отличаются от значений, полученных в динамических условиях.

Сущность динамического метода заключается в том, что через колонку, заполненную испытуемым ионитом, непрерывно пропускают раствор насыщающего иона. По мере пропускания раствора, начиная с верхней части, происходит послойное насыщение сорбента. Дальнейшее пропускание исходного раствора приводит к полному насыщению по всему объему, т.е. наступает равновесие. С этого момента концентрация фильтрата становится равной концентрации исходного раствора. Исследования, проведенные в динамических условиях, характеризуют свойства смол в колонках и наиболее полно отражают картину ионообменного процесса, реализуемого на практике.

Для определения обменной емкости в статических условиях используют метод потенциометрического титрования, применимый для ионитов, находящихся в водородной или гидроксильной формах. Существует несколько

вариантов проведения экспериментов. По первому - навеску сильнокислотного или высокоосновного ионита (~1г сухого вещества) заливают определенным количеством 0.1 н раствора NaCl (для слабокислотных катионитов используют CH₃COONa) и выдерживают некоторое время, необходимое для установления обменного равновесия:



Затем оттитровывают соответственно 0.1 н раствором NaOH или HCl и в результате расчета получают значение полной обменной емкости.

По второму варианту навеску катионита заливают 0.1 н раствором NaOH, а анионита 0.1 н H₂SO₄. После установления равновесия оттитровывают соответственно 0.1 н HCl или 0,1 н NaOH.

Особый интерес представляет получение кривых титрования ионита, которые позволяют определить его основные характеристики: наличие активных групп и степень их диссоциации в зависимости от pH среды, полную обменную емкость и емкость по отдельным активным группам, обменную емкость при постоянном значении pH среды, а также - к какому типу относится исследуемый ионит - кислотному или основному. Так как обменная способность ионита зависит от pH среды и концентрации обменивающегося иона в растворе, кривые титрования получают при постоянной концентрации соли. Определение также можно вести в нескольких вариантах.

По одному из них серия навесок ионита (по 1 г, в расчете на сухой продукт) в H- или OH-форме с определенным размером частиц заливается растворами NaCl и HCl в различных соотношениях при соблюдении одинакового общего объема и содержания катионов (H⁺ и Na⁺), параллельно готовится такая же серия, но с растворами NaCl и NaOH. Готовится аналогичная серия смесей растворов NaCl и HCl (или NaOH), но без навесок ионита. После суточного выдерживания растворов (а для слабокислотных катионитов недельного выдерживания) потенциметрически измеряют pH всех приготовленных образцов. По полученным данным строят кривые титрования, откладывая по оси ординат значения pH, а по оси абсцисс - количество добавленной кислоты (щелочи) в мл или мг-экв/мл (рис.8).

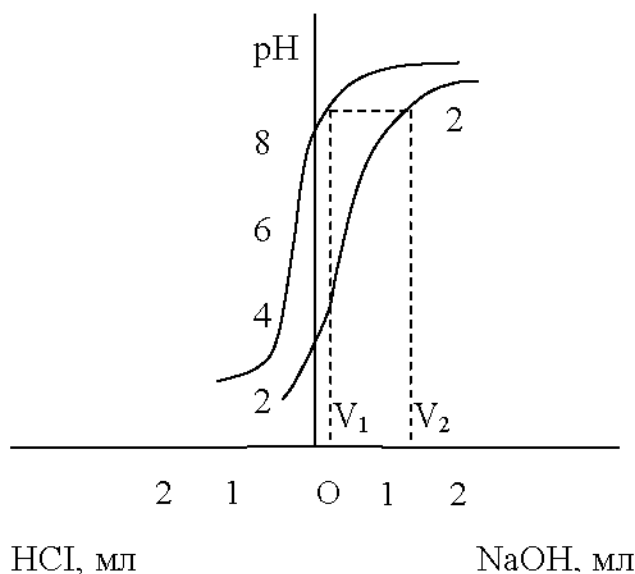


Рис. 8. Кривые титрования в отсутствии (1) и в присутствии (2) ионита.

Кривая титрования в присутствии катионита сдвигается вправо (объяснить, почему). Для сильнокислотных и высокоосновных ионитов кривая идет почти параллельно оси абсцисс и очень схожа с кривой титрования растворимой сильной кислоты. Для ионитов, содержащих слабокислотные и низкоосновные группы, наблюдается плавный спад кривой титрования.

Разность абсцисс двух точек ($V_2 - V_1$) разных кривых титрования при одном и том же значении pH позволяет вычислить количество ионов H^+ из катионита, обменявшихся с катионами раствора при данном значении pH и по результатам вычислений построить зависимость обменной емкости от pH среды. Если ионит содержит однотипные активные группы, проявляющие свойства сильных кислот (катиониты, содержащие $-SO_3H$ группы) или основания (аниониты, содержащие аммониевые группы $-N^+R_3OH$), то обменная емкость в широкой области (1.5 - 12.5) не зависит от pH среды (рис.9, кривая 1).

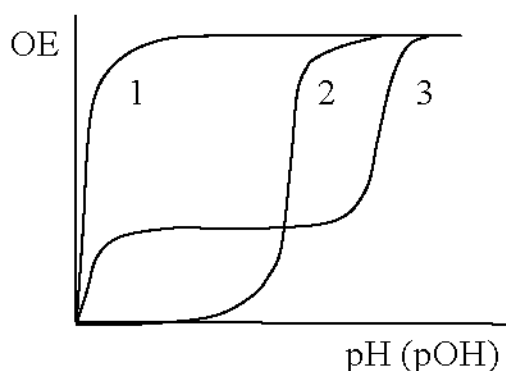


Рис. 9. Зависимость обменной емкости (ОЕ) ионита от pH (pOH) раствора.

Для катионитов, проявляющих свойства слабых кислот (группы $-COOH$, -

SiO_3H , $-\text{OH}$ и др.) характерно, что при малых значениях pH раствора большинство катионов не вытесняет из них ионов водорода, и обменная емкость начинает возрастать при достижении какого-то значения pH (зависящего от концентрации катионов в растворе и кислотных свойств активных групп), резко увеличиваясь до предельного значения (кривая 2).

Аналогичная зависимость от pOH раствора наблюдается для слабоосновных анионитов (фиксированные группы $-\text{NH}_3\text{OH}$, $>\text{NH}_2\text{OH}$, $>\text{NHOH}$). В случае ионитов смешанного типа, содержащих одновременно сильно и слабо диссоциирующие группы на зависимости от pH (pOH) может наблюдаться два предельных значения обменной емкости (кривая 3). При наличии в ионите большого числа различно диссоциирующих групп будет наблюдаться непрерывное возрастание обменной емкости с ростом pH или pOH раствора.

Следует отметить, что приведенные выше зависимости обменной емкости ионита от pH среды не носят всеобщего характера, а могут изменяться в зависимости от характера обменивающихся ионов, их концентрации и условий проведения ионообменного процесса.

Наряду с обменом ионами, ионит способен адсорбировать из раствора ионы одинакового заряда с матрицей. Такие ионы называют **коионами**. Например, если катионит, содержащий противоионы M^+ поместить в разбавленный раствор сильного электролита MA , то, в результате возникшего градиента концентраций (содержание катионов в ионите выше), катионы M^+ будут диффундировать в раствор, а анионы в ионит, стремясь выровнять свои концентрации. В результате такого процесса (схематически изображен на рис. 10) произойдет возникновение положительного пространственного заряда в растворе и отрицательного - в ионите, т.е. будет нарушена электронейтральность раствора. В конечном итоге устанавливается равновесие между градиентом концентрации, вызывающим диффузию, и электростатическим потенциалом, препятствующим диффузии. Таким образом, ионит сорбирует из раствора некоторое, хотя и небольшое, количество сильного электролита, но, в тоже время, меньшее по величине, чем возможно при адсорбции неэлектролита или слабого электролита.

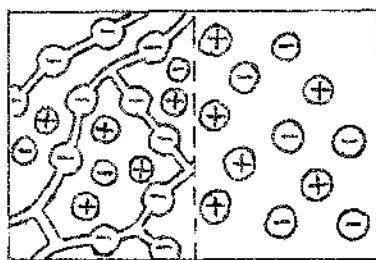


Рис. 10

Рассмотренное равновесие детально было изучено Доннаном и называется доннановским равновесием, а возникающий между ионитом и раствором потенциал - доннановским потенциалом.

Разница в концентрации водородных ионов внутри ионита и в водной фазе описывается уравнением Доннана:

$$pH - p\bar{H} = \lg \frac{a}{\bar{a}}$$

где a , \bar{a} - соответственно активности ионов в растворе и в фазе ионита.

Ионообменные смолы широко используются в ионообменной хроматографии, основанной на различии в заряде, объеме и степени гидратации разделяемых ионов, и аналитической химии, для выделения драгоценных металлов, в качестве катализаторов, для извлечения алкалоидов из весьма разбавленных растворов, разделения рацематов, выделения и очистки витаминов и антибиотиков и т.д. В медицине иониты служат для удаления из крови ионов кальция, способствующих ее свертыванию, для лечения язвы желудка, определения pH желудочного сока и для удаления из организма токсичных веществ.

Иониты могут применяться в виде мембран, волокон, тканей, стержней, трубок и т.д., существуют также жидкие иониты.

Растворимые иониты эффективны в качестве коагулянтов, флокулянтов и осадителей соединений, находящихся во взвешенном или растворенном состоянии. Особое место принадлежит растворимым ионитам селективного действия (комплексонам). Из смеси веществ (сточные воды, морская вода, отработанные электролиты и т.п.) они осаждают определенные ценные ионы металлов. Наибольшей селективностью обладают те из них, в состав функциональных групп которых входят атомы азота, серы, фосфора.

В реакциях ионного обмена, комплексообразования и окислительно-восстановительных используют не только зернистые, но и волокнистые материалы, одним из преимуществ которых является высокая удельная поверхность. Эффективность заключается в увеличении скорости сорбционных процессов и более полном улавливании веществ. Преимущество заключается также в том, что их можно применять в различных формах: в виде нитей, тканей, нетканых материалов, порошков, что может удовлетворять различному аппаратному оформлению процессов. Волокнистые хемосорбционные материалы можно использовать в качестве катализаторов или носителей катализатора. В качестве основных методов получения хемосорбционных волокон можно назвать следующие:

1. Привитая полимеризация или поликонденсация активных мономеров,

способных к хемосорбции, к готовому волокну. Например, прививка к полипропиленовому волокну 4-винилпиридина с целью получения волокнистого анионообменника или прививка акриловой кислоты для получения карбоксильного катионита.

2. Формование волокон из сополимеров, содержащих химически активные группы. Например, сополимер 2-метил-5-винилпиридина с акрилонитрилом подвергают процессу прядения, далее проводят поперечное сшивание волокна из этого сополимера за счет реакции функциональных групп с эпихлоргидрином.

3. Формование волокон из смеси полимеров или сополимеров, содержащих группы, обеспечивающие хемосорбцию. Например, прядение из расплава композиции полипропилена (50 частей) и смеси полистирола (40 частей) и полипропилена (10 частей) позволяет получить волокно с последующим формованием из него необходимой прядильной формы, которую подвергают сшиванию формальдегидом для получения трехмерной сетки. Последней стадией является введение необходимых функциональных групп путем полимераналогичных превращений.

4. Получение волокнистых ионитов реакциями полимераналогичных превращений. С точки зрения технологии это наиболее простой метод. В данном случае проводится обработка готового промышленного волокна (например, целлюлозного, поливинилспиртового, акрилонитрильного).

Применение волокнистых ионитов в настоящее время ограничено ввиду слаборазвитого производства. Волокнистые иониты могут успешно использоваться в целях защиты воздушной среды путем изготовления фильтров, в решении проблем очистки водных сред от ионов тяжелых металлов и органических загрязнений.

РАБОТА 1. Определение обменной емкости ионита

**СТИЛЬ ОПИСАНИЯ ДОЛЖЕН БЫТЬ ТАКИМ ЖЕ, КАК И В
ПРЕДЫДУЩИХ СЛУЧАЯХ. См. стр. 16**

Навеску 0.5 - 0.6 г воздушно-сухой смолы (катионит в Н-форме) залить 40 мл 2 н NaCl и выдержать при перемешивании 40-60 мин. Вытесненные ионы оттитровать, добавляя по каплям с интервалом 3-4 мин. в случае катионита - 0.1 н. NaCl, в случае анионита - 0.1 н. HCl. Измерение pH раствора производят с помощью pH-метра. После окончания титрования раствор оставить стоять ~30 мин и, если требуется, дотитровать. Количество щелочи или кислоты, пошедшее на титрование (в мг-экв), отнесенное к

массе сухого ионита, характеризует полную обменную емкость ионита. Результат оформить в виде таблицы:

Марка смолы	Навеска воздушной смолы, г	Влажность смолы, %	Навеска безводной смолы, г	Количество 0.1н NaCl (0.1н HCl) пошедшее на титрование, мл и мг-экв	Обменная емкость смолы, мг-экв/г
-------------	----------------------------	--------------------	----------------------------	---	----------------------------------

РАБОТА 2. Определение влажности смолы

В бюкс поместить навеску ~ 1 г катионита, взвешенного на аналитических весах и высушить до постоянного веса при температуре 100-105°C. Перед взвешиванием бюкс с навеской охладить в эксикаторе над сухим хлоридом кальция или фосфорным ангидридом.

Влажность рассчитать по формуле

$$W = \frac{g_1 - g_2}{g_1} \cdot 100(\%),$$

где g_1 - масса образца до сушки, г; g_2 - масса после сушки, г.

Определение влажности низкоосновных анионитов выполнять аналогично, но сушку производить при температуре 75-80°C. Высокоосновные аниониты высушивать в вакуум-эксикаторах при комнатной температуре над фосфорным ангидридом.

Контрольные вопросы

1. Какие полимеры относят к полиэлектролитам? Классификация.
2. В чем особенность электролитических свойств полиэлектролитов по сравнению с низкомолекулярными аналогами?
3. В чем суть понятия полиэлектролитного набухания?
4. Каковы особенности вязкостных свойств растворов полиэлектролитов?
5. Метод изоионного разбавления.
6. Полиамфолиты.
7. Изoeлектрическое состояние полиамфолитов.
8. Гидродинамические свойства полиамфолитов.
9. Изоионная точка полиамфолитов.
10. Ионообменные смолы, классификация.
11. Закономерности ионного обмена.

12. Доннановское равновесие и доннановский потенциал.
13. Обменная емкость ионитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.М.Шур. Высокомолекулярные соединения - М.,: Высшая школа, 1981.
2. Практикум по высокомолекулярным соединениям - М.,: Химия, 1985.
3. Практикум по физико-химии дисперсных систем и полимеров - Казань: КХТИ, 1986.

СОДЕРЖАНИЕ

Полиэлектролиты.....	3
Свойства полиэлектролитов.....	4
1. Ионизационные свойства полиэлектролитов.....	5
2. Особенности гидродинамических свойств полиэлектролитов	9
3. Полиамфолиты.....	12
РАБОТА 1. Определение констант диссоциации полимерной кислоты и ее низкомолекулярного аналога.....	16
РАБОТА 2. Определение изоэлектрической точки полиамфолита и ее смещение в присутствии BaCl_2 методом вискозиметрии.....	18
Ионнообменные смолы (иониты).....	19
Основные закономерности ионного обмена.....	23
Обменная емкость ионитов.....	26
РАБОТА 1. Определение обменной емкости ионита.....	31
РАБОТА 2. Определение влажности смолы.....	32